

<特開昭49-125315>

JP49-125315

Patent Assignee; TOAGOSEI CO., LTD.

Title of the Invention: Method of preventing popcorn polymerization of acrylic ester or methacrylic acid ester

CLAIM:

A method of preventing popcorn polymerization of acrylic ester or methacrylic acid ester, which comprises adding N-nitrosamine to acrylic ester or methacrylic acid ester having a functional group at ester group disclaiming the case to add N-nitrosdiphenylamine to acrylic ester having hydroxyl group as a functional group.



特 許 願

昭和48年4月

特許庁長官 三宅 幸夫 殿

1. 発明の名称

アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのポブコン

2. 発明者

重合防止法

居 所

名古屋市港区船見町1-1

東亜合成化学工業株式会社研究所内

氏 名

鈴木 邦 彦 (ほか 3 名)

3. 特許出願人

〒105

居 所 - 東京都港区西新橋1-14-1

電話(542)3344

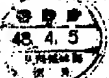
名 称 (302) 東亜合成化学工業株式会社

代表取締役 増田 元 五

4. 添付書類の目録

(1) 明細書 1 通

(2) 願書副本 1 通



明 細 書

1. 発明の名称

アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの

ポブコン重合防止法

2. 特許請求の範囲

エステル基に官能基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルに、ニートロンアミン類を添加することと但し官能基としてヒドロキシ基を有するアクリル酸エステルにニートロンジフェニルアミンを添加する場合を除く)を特徴とするアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのポブコン重合防止法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はエステル基に官能基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの安定化法、特にこれらモノマーの所謂ポブコン重合防止法に関するものである。

アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルは反応性に富み重合し易い性質を有し、貯蔵、輸送時及び精製時の製造工程中における高温下の取扱

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 49-125315

④ 公開日 昭49.(1974)11.30

② 特願昭 48-38399

② 出願日 昭48.(1973) 々

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

② 日本分類

6529 43

16 B631

6811 43

16 A03

7215 45

26(B)A3

7009 45

26(B)B162

いにかいてしばしば重合を起すことは公知であり、これらモノマーの貯蔵、輸送、製造工程中の安定化をはかることは通常施される行われている。そしてかかる目的に使用される重合防止剤としては例えばヘイドロキノン、ヘイドロキノンモノメタルエーテル、パラフェニレンジアミン、ジフェニルパラフェニレンジアミン、2,6-ジターシャリブチルパラフェニレンジオール、フェノチアジン等数多くの物質が知られている。ところがアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのある種のは製造工程中、特に精溜時のような高温下での取扱いの際にポブコン重合を起し精溜塔、配管等の閉塞を生じ、その結果、閉塞部の解体掃除に多大の費用や労力を要し、生産性及び経済的損失は少なからざるものがあるが、前記の重合防止剤はかかるポブコン重合の如き特異な重合に対して殆んど効果を示さずポブコン重合の防止の対策が重畳されている。

かかる現状に鑑みて出願人は先にアクリル酸及びアクリル酸エステルを対象としてこれにニート

ロソフニルアミンを加えてポアコン重合を防止する安定化剤の出願を行つた。(特願昭44-76893号)

本発明者等は更に各種アクリル系モノマーのボブロン重合防止について高度の研究を行った結果、上記γ-エトキシジフェニルアミンを含むγ-エトキシアミン類が官能性のアクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのボブロン重合防止に關して、有効であることを見出し本発明を完成するに至つた。

周ち本発明はエステル基に官能基を有するアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルにヒュートロソアミン類を添加すること（但し官能基としてヒドロキシ基を有するアクリル酸エステルにヒュートロソジフェニルアミンを添加する場合を除く）を特徴とするアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルのゴブロン重合防止法を要旨とするものである。

本発明方法の対象となるアタリル酸エステル又はメタタリル酸エステルとはそのエステル基に官

メチルアミン、モノエトロソール、ジメチルアミン、モノエトロソール、メチルペラトルエンホルマン、モノエトロソール、エニルヒドロキシルアミン、モノエトロソール、オルトエトロソール、シノールモノメチルエーテル、モノエトロソール、メチルウレタン、モノエトロソール、エニルヒドロキシルアミン、カルシウム塩、パラエトロソール、エニルアミン、モノエトロソール、オクタール、モノエトロソール、メチル、アミノナフタリン、モノエトロソール、モノヒドロキシルアミン、モノエトロソール、オクタール、モノエトロソール、エニルヒドロキシルアミン等であるが官能基としてヒドロキシル基を有するアクリル酸エステルにモノエトロソール、エニルアミンを添加する場合は本発明より除外される。

本発明にかける

γ-ヒトロンアミンの添加量は通常用いられる重合防止剤と同じく酸ノマーに対して0.0001~0.1重量多(以下単位多と記す)の範囲で添加することが好ましく、0.0001多以下では酸ノマーの安定化効果が充分でなく0.1多以上では

能を有するもので、その官能基としてはヒドロキシ基、ハロゲン、エポキシ基およびアクリル基、オキシ基、メタクリル基等で、具体的な化合物としてはヒドロキシアルキルアクリレート（例えば、 γ -ヒドロキシエチルアクリレート、 2 -ヒドロキシプロピルアクリレート）、又はヒドロキシアルキルメタクリレート（例えば、 2 -ヒドロキシエチルメタクリレート、 2 -ヒドロキシプロピルメタクリレート）、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレート、 3 -クロロ- 2 -ヒドロキシプロピルアクリレート、 3 -クロロ- 2 -ヒドロキシプロピルメタクリレート、 2 -クロロ（又は、 2 -ブromo）エチルアクリレート、 2 -クロロ（又は、 2 -ブromo）エチルメタクリレート、エチレンジクロールジアクリレート、エチレンジクロールジメタクリレート、プロピレンジクロールジアクリレート、プロピレンジクロールジメタクリレート等である。

一方本発明におけるポブコン重合防止に効果のあるニ－エトロソアミン類はニ－エトロソ－ニ－

定化効果は変わらないが経済的でない。

添加方法としては製造工程、例えばモノマーの合成時、および特に精留時において予じめ原料に添加するか、あるいは精留器内で添加する等の方法で行えばよく、高温下でモノマーを取扱う場合には低温時よりも添加量を増加させることが好ましい結果を与える。またモノマーの貯蔵、輸送に際しても予じめ所要量を添加溶解させることにより該モノマーの安定化を充分に図ることが可能である。更にこの安定化剤の添加による製品への着色はなく、かつ製品の重合工程においても何ら影響を与えることはない。

よか本発明によるニートロゾアミンは前記の如く、特にモノマーのポブロン重合防止に対して顕著な効果を発揮するものであるが前記の如き公知の重合防止剤と併用することも要すまい。

又このモノマーの安定化に當つてはモノマー中もしくはモノマーの接する雰囲気中に少量の酸素又は空気を導入あるいは吸入し、更に γ -ニトロソアミンを用すれば効果は一層好ましいものと云

る。

次に本発明 実施例および比較例 用いて説明する。

実施例 1

ガラス製容器にN-ニトロソフェニルヒドロキノンメタルアミン0.02g(以下いずれも同モル)を含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを入れ真空ポンプで容器内を5mmHg(absolute)に減圧し、20℃に保つた恒温槽に保ち重合状態を開べたところ、3時間以上経過してもボブコン重合は起らなかった。

実施例 2

実施例1と同様の装置を用いN-ニトロソフェニルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ2時間以上経過してもボブコン重合は起らなかった。

実施例 3

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ、1.8時間目にボブコン重合を開始した。

実施例 4

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシプロピルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ4時間以上経過してもボブコン重合は起らなかった。

比較例 3

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシプロピルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ1.2時間でボブコンを開始した。

実施例 5

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.01gを含むメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ、4時間以上経過してもボブコン重合は起らなかった。

比較例 4

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.02gを含むメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ、1.8時間目にボブコン重合を開始した。

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ、3.5時間以上経過してもボブコン重合は少量であった。

比較例 1

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ、3.5時間以上経過してもボブコン重合は少量であった。

比較例 2

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ、3.0分でボブコン重合した。

比較例 3

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ、2.5分でボブコン重合した。

実施例1と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.02gを含むアクリル酸-2-ヒドロキシエチルエステル2.0ccを加え同様に操作したところ、1.8時間目にボブコン重合を開始した。

実施例 7

冷却器付100ccガラス製容器にN-ニトロソフェニルアミン0.04gを含むアクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステルを取り空気60L/Hrで液中に吹き込み110℃で操作し重合状態を開べたところ2時間以上経過してもボブコン重合は起らなかった。

比較例 5

実施例7と同様の装置を用い、N-ニトロソフェニルアミン0.04gを含むアクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステル5.0gを同様に操作したところ50分でボブコン重合を開始した。

実施例 8

冷却器付100ccガラス製容器にN-ニトロソフェニルアミン0.05gを含むグリシジルアクリレート5.0gを取り、

減圧下30mmHg(abs)にて流量10L/hrで液中に吹込み並流下に操作し重合状態を調べたところ、2.5時間以上経過してもポブコン重合は起るなかつた。グリシジルメタクリレートについてもほぼ同様の結果が得られた。

比較例 6

実施例8と同様の装置を用いフェノチアジン0.05gを含むグリシジルアクリレート50gを取り同様の操作を行ったところ30分を経過した時ポブコンポリマーの生成が認められた。グリシジルメタクリレートについては50分経過した時ポブコンポリマーの生成が認められた。

実施例 9

アクリル酸21.6g、ヘイドロキノンモノメタルエーテル0.1g、ナトリウムアンモニウムクロライド5.7gを反応器に入れ、窒素ガスで反応器を脱気酸化エタレン145.2gを加え徐々に加熱し反応させた。アクリル酸の反応率は99.3%でありこの反応液に0.1gのN-エトキシ-N-メチルアミンをさらに加え、通常の酸化エタレン

を除去後8mmHg(abs)の減圧下に蒸留を行ったところポブコン重合は完全に防止できアクリル酸2-ヒドロキシエチルエステルの収率は98%であった。

比較例 7

実施例9と同様の装置を用い同様の仕込みで反応させた反応液にフェノチアジン0.1gを加え同様の操作を行ったところ高圧中にポブコン重合を起し、アクリル酸2-ヒドロキシエチルエステルの収率は68%であった。

実施例 10

容量500ccのクライゼン凝縮管装置にフェノチアジン0.05g、N-エトキシ-N-メチルアミン0.02gを含む98.7gグリシジルアクリレートを300g入れ20mmHg(abs)の減圧下に蒸留を行ったところ気相部でのポブコン重合を起すことなく98.7gの収率で精製グリシジルアクリレートが得られた。

グリシジルメタクリレートについてもほぼ同様の結果が得られた。

比較例 8

実施例1と同様の装置を用い、フェノチアジン0.05gのみを含む98.7gグリシジルアクリレート200gを同様に操作したところ、クーラー入口、蒸気の凝縮器でポブコン重合が起る所見として14.3gの収率で精製グリシジルアクリレートが得られるにすぎなかつた。

実施例 11

冷却部付き100ccガラス製容器にN-エトキシ-N-メチルアミン0.04gを含むアクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステル50gを取り、窒素を10L/hrで液中に吹込み、110℃で操作し気相部の重合状態を調べたところ、3時間以上経過してもポブコン重合は起るなかつた。

比較例 9

実施例2と同様の装置を用い、ヘイドロキノンモノメタルエーテル0.04gを含むアクリル酸-3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルエステル50gを同様に操作したところ、50分でポブコン重合を開始した。

実施例 12

ガラス製容器にN-エトキシ-N-メチルアミン0.02g、ヘイドロキノンモノメタルエーテル0.02gを含むアクリル酸-3-クロロエチルエステル30ccを入れ窒素雰囲気下、容器内を30mmHg(abs)の減圧下に加熱蒸発させ、重合状態を観察したところ5.5時間以上経過してもポブコン重合は起るなかつた。

比較例 10

実施例3と同様の装置を用いヘイドロキノンモノメタルエーテル0.02gのみを含むアクリル酸-2-クロロエチルエステル30ccを入れ同様に操作したところ操作開始後1.5時間目にポブコン重合を開始した。

特許出願人の名称

東亜合成化学工業株式会社

5. 前記以外の発明

居所 名古屋市港区船見町1-1
東亞合成化学工業株式会社 研究所内

氏名 木 村 肇

居所 名古屋市港区船見町 1-7の2番
東亞合成化学工業株式会社名古屋工場内

氏名 近 藤 英 一

居所 名古屋市港区船見町1-1
東亞合成化学工業株式会社 研究所内

氏名 伊 藤 博 夫